

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , and  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  with total P content, expressed as  $\text{P}_2\text{O}_5$ , <7%. The complexing and corrosion inhibiting agents consist of tartaric acid, glucose,  $\text{NaNO}_2$ , and  $\text{NaNO}_3$ . The 3rd components are nonionic or anionic surfactant such as polyethylene glycol nonylphenyl ether and/or Na dodecylbenzenesulfonate, ethyl-N-(2-hydroxyethyl) glycine, polyethylene glycol lauryl ether, polypropylene glycol ethylenediamine ether, isodecyl alc. and/or isodecyl alc.

**117: 135962v Blocking prevention in manufacture of metal-coated resin films.** Kasebe, Tsuyoshi; Uchida, Kazuo; Yamamoto, Taro; Ishida, Kenji (Matsushita Denki Sangyo K. K.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04 99,166 [92,99,166] (Cl. C23C14/20), 31 Mar 1992, Appl. 90/207,438, 03 Aug 1990; 3 pp. In manuf. of the films by vacuum deposition of Zn, Zn alloy or other metals on both sides of synthetic resin films (e.g., polypropylene) having wet tensile force  $\leq 45$  dyne/cm, or other substrates, oxidizing gas is injected into film winding compartment of vacuum chamber for forming oxide layer on the film surface to prevent blocking phenomena.

**117: 135963w Manufacture of copper pipes having two-layer inner coating for water supply systems.** Yamada, Yutaka; Yasumitsu, Makoto; Kono, Kozo (Sumitomo Keikinzoku Kogyo K. K.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04 99,180 [92,99,180] (Cl. C23C18/31), 31 Mar 1992, Appl. 90/208,907, 06 Aug 1990; 7 pp. A soln. for electroless coating is passed inside a Cu tube to form a  $5\text{-}\mu\text{m}$  Sn coating, which is oxidized for 10-100 min with steam or water at  $80\text{-}120^\circ$  to obtain a Sn oxide top layer. The adherent 2-layer coating prevents the leaching of Cu ions to water. Thus, a Cu pipe was coated with Sn by passing a soln. contg.  $\text{SnCl}_2$  6, thiourea 55, and tartaric acid 39 g/L at  $25^\circ$  for 10 min, and then oxidized for 20 min with water at  $80^\circ$ . The resulting coating decreased leaching of Cu ions by a factor of  $>4$ .

**117: 135964x Protection of titanium aluminide with aluminosilicate glass coatings.** Shalaby, Hoda (Rockwell International Corp.) U.S. US 5,118,581 (Cl. 428-433; B32B7/00), 02 Jun 1992, Appl. 558,945, 26 Jul 1990; 5 pp. The aluminide-contg.  $\gamma$ -phase Ti alloys are protected against high-temp. oxidn. by coating with aluminosilicate glass and heating at  $2150\text{-}2250^\circ$  to form a silicite interfacial layer.

**117: 135965y Controlled-aspiration spray process for applying high-strength metal coatings to a substrate at decreased temperature.** Ploger, Scott A.; Watson, Lloyd D. (United States Dept. of Energy) PCT Int. Appl. WO 92 06,797 (Cl. B05D1/02), 30 Apr 1992, US Appl. 599,773, 18 Oct 1990; 41 pp. The substrates having a clean and roughened surface are spray coated with fine (size  $5\text{-}15\text{ }\mu\text{m}$ ) metal droplets to form a coating layer  $\geq 3$  mils thick with d.  $\geq 98\%$  of theor. The process is suitable for coatings typically  $3\text{-}50$  mils thick with Al, Cu, Fe, Sn, Co, Cr, Ni, Pb, Cd, Zn, or their alloys. Molten metal spray is generated in a converging-diverging nozzle using a carrier gas and melt aspiration feed at the gas:metal wt. ratio of  $(0.5\text{-}4):1$ . The substrate is preheated for improved coverage, but is maintained below the m.p. of metal spray. The substrate is  $\leq 12$  in. from the nozzle exit, and the spray travel time is  $0.001\text{-}0.2$  s. Preheating to  $50\text{-}125^\circ$  is suitable for spray coating with molten Sn from the nozzle at  $235^\circ$ .

**117: 135966z Multilayer aluminum-polymer coating.** Murayama, Yoichi Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04,107,261 [92,107,261] (Cl. C23C14/06), 08 Apr 1992, Appl. 90/227,532, 28 Aug 1990; 4 pp. A substrate of Al, Cu, Mg,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , or  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is multilayer coated with a polymer and a polymer-Al composite by ion-vapor deposition. The polymer is selected from polycarbonate, polyacrylate, polysiloxane, polyester, polyolefin, and polyethylene. A Mg substrate was coated with a layer of polycarbonate and a layer of polycarbonate-Al composite by evap. 1st polycarbonate and then polycarbonate and Al under high-frequency discharge in Ar at  $5 \times 10^{-5}$  torr and  $300\text{ W}$ . The obtained coating had high bonding strength and show high corrosion and weathering resistance.

**117: 135967a Formation and green patina on copper bands and sheets for roofs and facades.** Hoveling, Stefan (KM-Kabelmetal AG) Ger. Offen. DE 4,041,854 (Cl. C23C22/52), 25 Jun 1992, Appl. 24 Dec 1990; 3 pp. Degreased bands and sheets are surface roughened continuously by grinding and/or brushing, continuously treated with a conventional patina-forming soln., and stored in an air-conditioned space. The bands and sheets are moved from a take-off roll to a take-up roll, and a given pressure is applied on them during grinding and/or brushing.

**117: 135968b Passivating rinsing of conversion- (phosphate)-coated steel, galvanized steel, or aluminum with cerium-containing solution for lacquering or adhesion bonding.** Kolberg, Thomas; Gehmecker, Horst; Heitbaum, Joachim Prof (Metallgesellschaft A.-G.) Ger. Offen. DE 4,041,091 (Cl. C23C22/83), 25 Jun 1992, Appl. 21 Dec 1990; 7 pp. The aq. rinsing soln. of pH 3-6 contains  $\text{Ce}^{3+}$  and/or  $\text{Ce}^{4+}$  ions at  $0.01\text{-}1$  g/L and a  $\text{Ce}^{3+}:\text{Ce}^{4+}$  wt. ratio  $(2\text{-}9):1$ . The soln. contains  $\text{NO}_3^-$  and/or  $\text{SO}_4^{2-}$  ions and also  $\text{F}^-$ ,  $\text{ZrF}_6^{2-}$ ,  $\text{TiF}_6^{2-}$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{BF}_4^-$ , carboxylate, hydroxycarboxylate, amino-carboxylate, molybdate, and/or tungstate ions. The pH of the soln. is adjusted with  $\text{HNO}_3$  and/or HF or an alkali metal hydroxide, and preferably NaOH. The passivating rinsing is followed by rinsing with  $\text{H}_2\text{O}$ .

**117: 135969c Electroless copper bath free of alkali metals and suitable for electric-circuit boards.** Yamamoto, Kanichiro; Takeda, Terubumi (Ebara-Udyite K. K.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04 74,870 [92,74,870] (Cl. C23C18/40), 10 Mar 1992, Appl. 90/186,726, 13 Jul 1990; 3 pp. The electroless bath for coating with Cu at pH  $\geq 7.5$  contains chelated compds. from amino-carboxylic acid with  $\text{Cu}^{2+}$  as well as hydrazine or reducing hydrazine

compds. The Cu coatings have high elec. cond., and are useful in manuf. of elec. printed-circuit boards with decreased ionic contamination.

**117: 135970w Heat-resistant nickel alloy mixture for spray coating.** Kraft, Jaroslav; Vyklicky, Miroslav; Kazda, Jiri; Hajek, Karel Czech. CS 272,044 (Cl. C23C4/04), 26 Sep 1991, Appl. 89/2,306, 14 Apr 1989; 4 pp. The coating powder mixt. is based on Ni alloy contg. C 0.1-1.5, Cr 0.1-20, Si 0.1-7, B 0.1-6, Fe  $\leq 9$ , Co  $\leq 2$ , W  $\leq 7$ , Mo  $\leq 3$ , and Cu  $\leq 3\%$ , and addnl. contains 5-20% powd. Cr having particle size  $0.020\text{-}0.20\text{ }\mu\text{m}$  to obtain 12-25% Cr in the coating. The mixt. optionally contains 0.5-8% powd. Al having particle size  $0.020\text{-}0.20\text{ }\mu\text{m}$  for 0.5-5% Al in the coating.

**117: 135971x Formation of low-oxidation state titanium oxide coatings on titanium materials.** Ito, Seishiro; Oonaka, Takashi; Ishida, Shinichi; Hirochi, Michiaki; Matsunaga, Hideyuki (Nippon Aluminum Mfg. Co., Ltd.; Tokai Denshi K. K.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04,154,991 [92,154,991] (Cl. C25D11/28), 27 May 1992, Appl. 90/278,171, 16 Oct 1990; 3 pp. Anodic-oxidized Ti materials are heated at  $\geq 300^\circ$  in reduced pressure of  $\leq 10^{-4}$  torr. Black oxide films are formed.

**117: 135972y Organic solvent solutions and method for sealing gold and gold alloy coatings.** Fukamachi, Kazuhiko; Shirokabe, Yasuhiro; Nakamura, Iseo; Uesugi, Heiji (Nippon Mining Co., Ltd.; Kyoseki Seihin Gijutsu Kenkyusho K. K.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04,160,188 [92,160,188] (Cl. C25D5/48), 03 Jun 1992, Appl. 90/284,157, 24 Oct 1990; 10 pp. The sealing solns., for Cu-base or Fe-base metals having Ni primer coatings and Au (alloy) top coatings, contain  $\geq 2$  selected from the following groups; (A) isostearic acid, oxidized waxes, and/or oxidized petrolatum 0.05-3, (B) alkyl-substituted naphthalenesulfonic acid salts 0.05-3, (C) amines 0.05-3, (D) metal soaps 0.05-3, (E) phthalic acid esters, phosphorous acid esters, glycerol monoesters, and/or sorbitan esters 0.01-3 wt.%, and optionally 0.05-3 wt.% chelate-forming N-contg. cyclic compds. The sealing solns. contain 0.01-3 wt.% of  $\geq 1$  compds. selected from the groups (A-E), and 0.05-3 wt.% chelate-forming N-contg. cyclic compds. Preferably, the sealing solns. contain 0.001-1 wt.% of phenolic- or amine-base antioxidantizing agents. Cu-base or Fe-base metals successively coated with Ni, and with Au (alloys) by electroplating are treated with the claimed solns. Cu-base or Fe-base metals having coatings of Ni and Au (alloys) are press-processed and treated with the claimed solns. Elec. connectors are Cu-base or Fe-base metals which have Ni primer coatings and Au (alloy) top coatings and treated with the claimed solns. The sealings have low elec. resistance and prevent the coatings from corrosion.

**117: 135973z Organic sealing solutions and method for sealing gold and gold alloy coatings.** Fukamachi, Kazuhiko; Shirokabe, Yasuhiro; Nakamura, Iseo; Uesugi, Heiji (Nippon Mining Co., Ltd.; Kyoseki Seihin Gijutsu Kenkyusho K. K.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04,160,189 [92,160,189] (Cl. C25D5/48), 03 Jun 1992, Appl. 90/284,158, 24 Oct 1990; 10 pp. The sealing solns., for Cu-base or Fe-base metals having Ni primer coatings and Au (alloy) top coatings, contain 0.1-3 wt.% paraffin waxes and 0.05-3 wt.% chelate-forming N-contg. cyclic compds. Preferably, the sealing solns. contain 0.001-1 wt.% of phenolic- or amine-base antioxidantizing agents. Cu-base or Fe-base metals successively coated with Ni and Au (alloys) by electroplating are treated with the claimed solns. Cu-base or Fe-base metals having coatings of Ni and Au (alloys) are pressed and treated with the claimed solns. Connectors are Cu-base or Fe-base metals having Ni primer coatings and Au (alloy) top coatings, and their connecting points are treated with the solns. The sealings have low elec. resistance.

**117: 135974a Organic sealing solutions and method for sealing gold and gold alloy coatings.** Fukamachi, Kazuhiko; Shirokabe, Yasuhiro; Nakamura, Iseo; Uesugi, Heiji (Nippon Mining Co., Ltd.; Kyoseki Seihin Gijutsu Kenkyusho K. K.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04,160,190 [92,160,190] (Cl. C25D5/48), 03 Jun 1992, Appl. 90/284,159, 24 Oct 1990; 10 pp. The sealing solns., for Cu-base or Fe-base metals having Ni primer coatings and Au (alloy) top coatings, contain 0.1-3 wt.% paraffin waxes and 0.05-3 wt.% isostearic acid, oxidized waxes, and/or oxidized petrolatum. Preferably, the sealing solns. contain 0.05-3 wt.% chelate-forming N-contg. cyclic compds. and 0.001-1 wt.% of phenolic- or amine-base antioxidantizing agents. Cu-base or Fe-base metals successively coated with Ni and Au (alloys) by electroplating are treated with the claimed solns. Cu-base or Fe-base metals having coatings of Ni and Au (alloys) are pressed and treated with the claimed solns. Connectors are Cu-base or Fe-base metals which have Ni primer coatings and Au (alloy) top coatings and treated with the claimed solns. The sealings have low elec. resistance.

**117: 135975b Hole-sealing solutions and method for sealing gold and gold alloy coatings.** Fukamachi, Kazuhiko; Shirokabe, Yasuhiro; Nakamura, Iseo; Uesugi, Heiji (Nippon Mining Co., Ltd.; Kyoseki Seihin Gijutsu Kenkyusho K. K.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04,160,191 [92,160,191] (Cl. C25D5/48), 03 Jun 1992, Appl. 90/284,160, 24 Oct 1990; 10 pp. The sealing solns., for Cu-base or Fe-base metals having Ni primer coatings and Au (alloy) top coatings, contain 0.1-3 wt.% paraffin waxes and 0.1-3 wt.% alkyl-substituted naphthalenesulfonic acid salts. Preferably, the sealing solns. contain 0.05-3 wt.% chelate-forming N-contg. cyclic compds. and 0.001-1 wt.% of phenolic- or amine-base antioxidantizing agents. Cu-base or Fe-base metals successively coated with Ni, and with Au (alloys) by electroplating are treated with the solns. The sealings have low elec. resistance and prevent the coatings from corrosion.

**117: 135976c Hole-sealing solutions and method for sealing gold and gold alloy coatings.** Fukamachi, Kazuhiko; Shirokabe,



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑩ **DE 40 41 091 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 23 C 22/83**  
C 25 D 13/20  
B 05 D 3/10

②① Aktenzeichen: P 40 41 091.9  
②② Anmeldetag: 21. 12. 90  
②③ Offenlegungstag: 25. 6. 92

DE 40 41 091 A 1

⑦① Anmelder:  
Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Kolberg, Thomas, 6148 Heppenheim, DE;  
Gehmecker, Horst, Dr., 6238 Hofheim, DE; Heitbaum,  
Joachim, Prof. Dr., 6380 Bad Homburg, DE

⑤④ Verfahren zur Nachspülung von Konversionsschichten

⑤⑦ Konversionsschichten auf Metalloberflächen, insbesondere aus Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl und/oder Aluminium werden zur Vorbereitung für die Lackierung bzw. den Auftrag von Klebern mit einer wäßrigen Lösung gespült, die Ce(IV) und/oder Ce(III) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 1,0 g/l enthält und einen pH-Wert von 3 bis 6 aufweist. Vorzugsweise kommt eine Nachspüllösung zum Einsatz, die Ce(III) und Ce(IV) in einem Gewichtsverhältnis von 9 bis 2 : 1 und ggf. weiterhin Molybdat und/oder Wolframat enthält. Bevorzugte Anwendungen des Verfahrens dienen der Vorbereitung von mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen für die anschließende Elektrotauchlackierung, insbesondere die kathodische Elektrotauchlackierung, bzw. der Nachspülung von Metalloberflächen, die als Konversionsschichten Phosphatschichten, mit chromfreien, sauren Verfahren auf Basis von Zr und/oder Ti, F und ggf. PO<sub>4</sub> erzeugte Schichten oder komplexe Metalloxidschichten aufweisen.

DE 40 41 091 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur passivierenden Nachspülung von Konversionsschichten auf Metalloberflächen, insbesondere aus Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl und/oder Aluminium als Vorbereitung für die Lackierung bzw. den Auftrag von Klebern unter Verwendung chromfreier, wässriger Lösungen sowie dessen Anwendung auf die Vorbereitung für die anschließende Elektrotacklackierung, insbesondere die kathodische Elektrotacklackierung bzw. auf die Nachspülung von Metalloberflächen, die bestimmte Konversionsschichten aufweisen.

Das Verfahren der Phosphatierung wird in großem Umfang industriell zur Vorbereitung von Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung eingesetzt. Die damit erzeugten Phosphatschichten bewirken u. a. eine bessere Haftung der Lackfilme auf dem Metall, erhöhen die Korrosionsbeständigkeit und hemmen die von Beschädigungsstellen im Lackfilm bei Korrosionsbeanspruchung ausgehende Lackunterwanderung. In ähnlicher Weise wirken andere Konversionsschichten, insbesondere die nach den Verfahren der Farblos-, Gelb- oder Grünchromatierung erzeugten Chromatschichten bzw. die mit Lösungen auf Basis Ti oder Zr erzeugten Schichten. Die Schutzeigenschaften derartiger Konversionsschichten werden weiter verbessert, wenn sie einer wässrigen passivierenden Nachspülung unterzogen werden.

Gute anwendungstechnische Eigenschaften bieten die passivierenden Nachspülmittel auf Basis von sechs- und/oder dreiwertigem Chrom. Nachteilig ist jedoch die Toxizität der drei- und insbesondere der sechswertigen Chromverbindungen.

In der US-A-43 76 000 wird ein chromfreies Nachspülmittel auf Basis von Polyvinylphenol beschrieben. Dieses muß aber in vergleichsweise hoher Konzentration angewendet werden, wodurch eine unerwünschte Abwasserbelastung, insbesondere durch den hohen zum Abbau erforderlichen Sauerstoffbedarf, hervorgerufen wird.

Aus der US-A-36 95 942 ist es bekannt, lösliche Zirkonverbindung zur Nachbehandlung von Konversionsschichten einzusetzen. Die Nachspülmittel enthalten außer Zirkonium als Kationen Alkali und Ammonium. Vor der Anwesenheit von Erdalkalimetallkationen wird ausdrücklich gewarnt. Sie werden bei einem pH-Wert von 3 bis 8,5 eingesetzt. Diese Nachspülmittel erreichen jedoch nicht das Qualitätsniveau der chromhaltigen Mittel.

Die US-A-38 95 970 beschreibt saure, wässrige Nachspülmittel für Phosphatschichten auf Basis von einfachen oder komplexen Fluoriden und nennt aus der Gruppe der Zirkoniumverbindungen Chromzirkonfluorid und Zirkonfluorid. Mit Ausnahme des Chromzirkonfluorids genügen die in dieser Patentschrift genannten Produkte nur mittleren Ansprüchen. Chromzirkonfluorid hat jedoch den bereits oben genannten Nachteil der Toxizität.

Einem älteren Vorschlag zufolge spült man phosphatierte Metalloberflächen mit wässrigen Lösungen, die Aluminiumfluorozirkonat mit einem Molverhältnis von Al : Zr : F von (0,15 bis 0,67) : 1 : (5 bis 7) enthalten, wobei die Gesamtkonzentration von Al + Zr + F 0,1 bis 2,0 g/l beträgt und der pH-Wert auf 3 bis 5 eingestellt ist. Diese Nachspülung zeichnet sich durch ein sehr gutes Qualitätsprofil aus.

Aufgabe der Erfindung ist es nun, ein Verfahren zur passivierenden Nachspülung von Konversionsschichten auf Metallen vor der Lackierung bzw. dem Auftrag von Klebern bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Verfahren nicht aufweist bzw. eine weitere Verbesserung des älteren Vorschlages darstellt, sich durch hohen Korrosionsschutz sowie durch sehr gute Lack- und Klebehaftung auszeichnet und die Umwelt praktisch nicht belastet.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung spült, die Ce(IV) und/oder Ce(III) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 1,0 g/l enthält und einen pH-Wert von 3 bis 6 aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für alle Konversionsschichttypen, die auf Metallen, insbesondere Stahl, verzinktem und legierungsverzinktem Stahl, aluminisiertem Stahl, Zink, Zinklegierungen, Aluminium und Aluminiumlegierungen erzeugt werden können. Hierzu zählen Konversionsschichten auf Basis von Phosphat, wie Zink-, Eisen-, Mangan-, Kalzium-, Zinkmangan- und Zinkkalziumphosphat sowie andere Mischprodukte mit zwei oder auch mehr zweiwertigen Kationen. Besonders eignet es sich für die Phosphatschichten, die mit Niedrigzink-Phosphatierverfahren mit und ohne Zusatz weiterer Kationen, wie Mn, Ni, Co, Mg, ausgebildet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich ebenso zur Nachspülung von Konversionsschichten, welche auf Aluminium- oder Aluminiumlegierungsoberflächen mit Lösungen auf Basis Ti oder Zr erzeugt worden sind. Derartige Lösungen können als weitere Komponenten z. B. Fluoride, Phosphate, Verbindungen des Bors sowie ggf. passivierende Bestandteile, wie Tannine, enthalten. Auch eignet sich das Verfahren zur Nachbehandlung von Chromatüberzügen, beispielsweise der eingangs genannten Art, sowie von Konversionsschichten, die z. B. auf Zink oder Zinklegierungen mittels einer Lösung, die mindestens zwei verschiedene mehrwertige Metallionen sowie Komplexbildner enthält und vorzugsweise einen pH-Wert von größer 11 aufweist, erhalten worden sind.

Nach der Erzeugung der Konversionsschicht erfolgt eine Wasserspülung, ehe z. B. durch Tauchen, Spritzen, Fluten oder Aufwalzen entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren nachbehandelt wird.

Bei allen Testergebnissen entspricht die korrosionsschützende Wirkung der erfindungsgemäßen passivierenden Nachspülung mindestens derjenigen Wirkung, welche durch eine passivierende Nachspülung mittels der hinsichtlich ihrer hervorragenden Wirkung bekannten Cr(III)/Cr(VI)-haltigen Lösungen erhalten wird.

Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung zu spülen, deren Ce-Konzentration 0,05 bis 0,15 g/l beträgt.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, die mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen mit einer Lösung zu spülen, die Ce(III) und Ce(IV) in einem Gewichtsverhältnis von 9 bis 2 (Ce III) : 1 (Ce IV) enthält. Durch die Verwendung einer Mischung von Ce(III) und Ce(IV) innerhalb des genannten

Gewichtsverhältnissbereiches ergibt sich eine höhere korrosionsschützende Wirkung als wenn die Ce-Verbindung in nur einer Oxidationsstufe eingesetzt wird.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen mit einer Lösung zu spülen, in die das Ce(III) und/oder Ce(IV) als Nitrat und/oder Sulfat eingebracht worden ist. Weiterhin ist es zweckmäßig, die Ce-Verbindung mindestens teilweise als Fluorid, Hexafluorozirkonat, Hexafluoritanat, Hexafluorosilikat, Hexafluoroaluminat, Tetrafluoroborat oder als Salz von Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und/oder Aminocarbonsäuren einzubringen. Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Essigsäure, Oxalsäure und Malonsäure, geeignete Hydroxycarbonsäuren z. B. Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure und geeignete Aminosäuren beispielsweise Nitrilotriessigsäure und Äthylendiamintetraessigsäure. Der Zusatz des Ce in Form von Verbindungen der zuvor genannten Säure beeinflusst die Löslichkeit insbesondere des Ce(IV) positiv.

Eine weitere zweckmäßige Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, die mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung zu spülen, die zusätzlich Molybdat und/oder Wolframat enthält. Vorzugsweise werden diese Verbindungen in Form ihrer Alkalisalze zugegeben.

Die Einstellung des pH-Wertes der Nachspüllösung erfolgt zweckmäßigerweise mittels einfacher Mineralsäuren, wie Salpetersäure oder Flußsäure. Sofern zur pH-Wert-Einstellung alkalisch reagierende Zusätze erforderlich sind, können flüchtige Basen, wie Ammoniak, Äthanolamin, Di- und Triäthanolamin verwendet werden. Entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird jedoch der pH-Wert mit Alkalihydroxiden eingestellt, da Alkalihydroxide, insbesondere Natriumhydroxide, gegenüber flüchtigen Basen den Vorzug besitzen, daß eine Destabilisierung der Nachspüllösungen nicht erfolgt.

Üblicherweise wird die innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzende Nachspüllösung durch Verdünnung eines Konzentrates hergestellt.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, im Anschluß an die passivierende Nachspülung mit vollentsalztem Wasser nachzuspülen. Diese Spülung beseitigt noch evtl. anhaftende Salze bzw. Salzlösungen, welche die Lackhaftung und den Korrosionsschutz beeinträchtigen könnten.

Die Applikation der passivierenden Nachspüllösung auf die mit einer Konversionsschicht versehenen Metalloberflächen erfolgt in üblicher Weise, z. B. durch Tauchen, Fluten, Spritzen und Rollenauftrag. Die Behandlungszeiten liegen zwischen etwa 1 Sekunde bis 2 Minuten. Die Anwendungstemperatur kann von Raumtemperatur bis etwa 80°C reichen. Üblicherweise werden Temperaturen zwischen 20 und 50°C bevorzugt. Für den Ansatz der Nachspüllösungen empfiehlt sich die Verwendung von möglichst salzarmen, insbesondere vollentsalztem Wasser. Wasser mit hohem Salzgehalt ist zum Badansatz nicht geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Vorbereitung der mit Konversionsschichten überzogenen Metalloberflächen für die Lackierung bzw. den Auftrag von Klebern. Es erhöht die Haftung der organischen Filme, verbessert die Beständigkeit der organischen Filme gegen Blasenbildung bei Korrosionsbeanspruchung und hemmt die von Beschädigungsstellen im Film ausgehende korrosive Unterwanderung. Das Verfahren ist zur Vorbereitung vor der Pulverlackierung, der Lackierung mit lösemittelarmen High-solids-Lacken und mit Lacken, die im wesentlichen mit Wasser als Lösemittel aufgebaut sind, geeignet. Eine besonders vorteilhafte Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Vorbereitung von mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen für die anschließende Elektrotauchlackierung, insbesondere die kathodische Elektrotauchlackierung.

Das Verfahren ist mit besonderem Vorteil für die Nachspülung von Metalloberflächen geeignet, die als Konversionsschichten Phosphatschichten, mit chromfreien, sauren Verfahren auf Basis von Zr und/oder Ti, F und ggf. PO<sub>4</sub> erzeugte Schichten oder komplexe Metalloxidschichten aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Folgenden beispielsweise und näher erläutert.

#### BEISPIEL 1

Entfettete Bleche aus Stahl, elektrolytisch verzinktem Stahl und AlMgSi wurden mit einem manganmodifizierten Niedrigzink-Phosphatierverfahren 2 min bei 55°C im Spritzen behandelt. Die Phosphatierlösung hatte folgende Zusammensetzung:

0,7 g/l Zn	0,04 g/l Fe III
1,0 g/l Mn	13 g/l P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1,0 g/l Ni	2,1 g/l NO <sub>3</sub>
2,9 g/l Na	0,3 g/l F
0,15 g/l NH <sub>4</sub>	0,07 g/l NO <sub>2</sub>

Auf den drei Metallsubstraten wurden feinkristalline, gleichmäßig deckende Phosphatschichten mit einem Flächengewicht von 2,5 bis 3 g/m<sup>2</sup> erzeugt. Die Bleche wurden anschließend mit Wasser gespült und danach passivierend nachgespült. Die passivierende Nachspülung erfolgte im Tauchen bei 30°C und 1 min Behandlungszeit. Als Schlußbehandlung diente ein Abbrausen mit vollentsalztem Wasser.

Die Lackierung der Bleche wurde mit einem kathodischen Elektrotauchgrund, einem Füller und einem Decklack durchgeführt. Jede Lackschicht wurde gesondert eingebrannt. Die Gesamtlackschichtdicke betrug ca. 90 µm.

Die Bleche wurden mit einer Stahlnadel bis zum Metalluntergrund angeritzt und verschiedenen Prüfungen ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 zusammengefaßt.

Das Nachspülmittel entsprechend der Erfindung wurde durch Auflösen von 0,081 g Ce III (eingebracht als

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) sowie 0,020 g Ce IV (eingebracht als  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) pro Liter hergestellt. Zur Stabilisierung von Ce(IV) wurden dem Bad 0,1 g/l Fluorid in Form von HF zugesetzt. Anschließend wurde mit Ammoniak auf pH 4,0 bis 4,5 eingestellt. Die bei der Herstellung der Badlösung auftretende leichte Trübung hat keinen Einfluß auf die passivierenden Eigenschaften des Nachspülmittels.

Die zu Vergleichszwecken eingesetzten Lösungen enthielten

1. Cr VI/Cr III-Lösung: 0,2 g/l  $\text{CrO}_3$  und 0,037 g/l Cr III.

Der pH-Wert war ebenfalls auf 3,5 bis 4,0 eingestellt worden.

2. Al-Zr-F-Lösung: 0,014 g/l Al,  
0,14 g/l Zr und  
0,17 g/l F.

Der pH-Wert war ebenfalls auf 3,5 bis 4,0 eingestellt worden.

Aus den Tabellen ist zu erkennen, daß das erfindungsgemäße Verfahren bezüglich des Korrosionsschutzes eine mindestens gleich gute wie, zum Teil sogar bessere Wirkung zeigt als insbesondere die anerkannt hochwirksame Cr VI/Cr III-Lösung.

Tabelle 1

## Ergebnisse auf Stahl

Nachspülmittel	pH	Kondens- wasser- Prüfklima DIN 50 017 + Gitterschnitt DIN 53 151 (Note)	Steinschlag nach VW + 12 Rdn. Klimawechseltest VDA 621—415	Lack- abplatzung, %	GM-Scab Test (20 Zyklen) GM 9511P Unter- wanderung, mm
Cr (VI/-III)	3,5—4,0	1	1	(1)	2
Aluminium-Zirkon-Fluorid	3,5—4,0	1	1	(1)	2
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ mit $\text{NH}_3$ auf pH	4,0—4,5	1	1	(1)	2

Tabelle 2

## Ergebnisse auf verzinktem Stahl

Nachspülmittel	pH	Kondens- wasser- Prüfklima DIN 50 017 + Gitterschnitt DIN 53 151 (Note)	Steinschlag nach VW + 12 Rdn. Klimawechseltest VDA 621—415	Lack- abplatzung, %	GM-Scab Test (20 Zyklen) GM 9511P Unter- wanderung, mm
Cr (VI/-III)	3,5—4,0	1	5	(1—2)	1...2
Aluminium-Zirkon-Fluorid	3,5—4,0	1	6	(1—2)	1...2
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ mit $\text{NH}_3$ auf pH	4,0—4,5	1	2,5	(1—2)	1...2

Tabelle 3

## Ergebnisse auf Aluminium

Nachspülmittel	pH	Kondens- wasser- Prüfklima- DIN 50 017 + Gitterschnitt DIN 53 151 (Note)	Steinschlag nach VW + 12 Rdn. Klimawechseltest VDA 621-415 Unterwan- derung, mm	Lack- abplatzung, %	GM-Scab Test (20 Zyklen) GM 9511P Unter- wanderung, mm	5          10
Cr (VI/-III)	3,5—4,0	0,5	0	(1)	0	
Aluminium-Zirkon-Fluorid	3,5—4,0	0,5	0	(1)	0	
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> mit NH <sub>3</sub> auf pH	4,0—4,5	0	0	(1)	0	15

## BEISPIEL 2

Gereinigte und entfettete Aluminiumbleche wurden zur Erzeugung eines Konversionsüberzuges 10 Sekunden in eine Lösung getaucht, deren Temperatur 50°C betrug und die folgende Zusammensetzung aufwies:

Ti	0,17 g/l					20
F	1,24 g/l					25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09 g/l					
NH <sub>4</sub>	0,91 g/l					
Tannin	0,11 g/l					
Na	0,003 g/l					30
Biozid	0,10 g/l					

Die Bleche wurden anschließend mit Wasser gespült und passivierend nachgespült. Hierzu wurden die Bleche 5 Sekunden bei 35°C in die Nachspüllösung getaucht und anschließend von überschüssiger Lösung durch Abquetschen befreit. Nach einer Trocknungsdauer von 0,5 min im Umluftofen bei 60°C wurden die Bleche mit einem 2-Schicht-Lebensmittellack lackiert, dessen erste Schicht ein Epoxid-Phenol-Harz und dessen zweite Schicht ein Organosol ist. Die Schichtdicke des Gesamtlacks lag zwischen 10 und 15 µm.

Anschließend wurden aus den behandelten, etwa 0,25 mm dicken Blechen Blechronden mit 60 mm Durchmesser ausgestanzt und Näpfchen mit einem Durchmesser von 26 mm und einer Höhe von 25 mm tiefgezogen.

Diese Näpfchen wurden einem Sterilisationstest unterzogen, indem sie 40 Minuten in einem Druckbehälter der Einwirkung einer wässrigen Lösung von 3% Kochsalz, 1% Zitronensäure und 0,5% Milchsäure bei 121°C ausgesetzt wurden. Die danach an den Näpfchen festgestellten Fehler (Lackablösungen, Blasen) wurden nach einer Skala von 1 (Lack im gesamten Mantelbereich des Näpfchens abgelöst = unbrauchbar) bis 15 (keine Lackfehler = ausgezeichnet) bewertet.

Die zum Einsatz kommende Nachspüllösung (A) enthielt 0,110 g/l Ce III (eingebracht als Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) und 0,020 g/l Ce IV (eingebracht als Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O). Der pH-Wert war auf 4,0 bis 4,5 eingestellt worden.

Zu Vergleichszwecken wurde mit einer wässrigen Lösung von 0,6 g/l Polyvinylphenol und einem pH-Wert von ca. 5 (Nachspüllösung B) und einer Lösung, die 0,014 g/l Al, 0,14 g/l Zr, 0,17 g/l F und 0,016 g/l NH<sub>4</sub> enthielt und einen pH-Wert von 3,5 bis 4,0 aufwies (Nachspüllösung C), nachgespült.

Prüfungsergebnisse des Sterilisationstests

(Bewertungsskala: 1 = unbrauchbar bis 15 = ausgezeichnet)

Nachspüllösung	Bewertung	
A (Erfindung)	12—13	55
B (Vergleich)	6	
C (Vergleich)	11	

Ein Vergleich der Tabellenwerte zeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren deutlich bessere Werte liefert insbesondere gegenüber dem Vergleichsbeispiel mit einer Nachspüllösung auf Polyvinylphenolbasis.

## BEISPIEL 3

Gereinigte und entfettete Bleche aus feuerverzinktem Stahl wurden zur Erzeugung eines Konversionsüberzuges 30 Sekunden in eine Lösung getaucht, deren Temperatur 55°C betrug und die folgende Zusammensetzung aufwies:

Co <sup>2+</sup>	0,3 g/l
Fe <sup>3+</sup>	0,2 g/l
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,3 g/l
Natriumsalz der Hexahydroxyheptansäure	2,2 g/l
NaOH	27,4 g/l

Die Bleche wurden anschließend mit Wasser gespült und passivierend nachgespült. Hierzu wurden die Bleche 5 Sekunden bei 30°C in die Nachspüllösung getaucht und anschließend von überschüssiger Lösung durch Abquetschen befreit. Nach einer Trocknungsdauer von 0,5 min im Umluftofen bei 75°C wurden die vorbehandelten Bleche mit einem Epoxid-Primer und einem Acrylat-Decklack lackiert. Die Schichtdicke des Gesamtlacks betrug ca. 25 µm.

Anschließend wurden die behandelten Bleche folgenden Prüfungen unterzogen: Die Lackhaftung wurde im T-Bend-Test ermittelt, wobei die Bleche um 180° gebogen wurden und die verschiedenen Krümmungsradien als n-faches der Blechdicke (n = 0,1,2 ...) angegeben werden (Tn). Als geprüfte Größe wird der Anteil der abgeplatzten Lackfläche an der gesamten gekrümmten Fläche in % angegeben.

An weiteren behandelten Blechen wurden mit einer Blechnadel Ritze bis zum Metalluntergrund und mit einer Blechschere eine Schnittkante angebracht. Die Bleche wurden dann dem Salzsprühtest nach DIN 50 021 SS für 1008 Stunden unterworfen. Als geprüfte Größe wird die Lackunterwanderung (mm) angegeben, die vom Ritz bzw. der Schnittkante ausgeht.

Die entsprechend der Erfindung zum Einsatz kommende Nachspüllösung (A) enthielt 0,110 g/l Ce III (eingebracht als Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) und 0,020 g/l Ce IV (eingebracht als Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O). Ihr pH-Wert betrug 4,0 bis 4,5.

Zu Vergleichszwecken diente eine Nachspüllösung (B) mit einem Gehalt von 0,014 g/l Al, 0,14 g/l Zr, 0,17 g/l F und 0,016 g/l NH<sub>4</sub> bei einem pH-Wert von 3,5 bis 4,0 sowie eine Nachspüllösung (C) mit einem Gehalt an 2,0 g/l Cr VI, 0,8 g/l Cr III, 0,2 g/l F und 0,3 g/l Zn.

Die Prüfergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen angegeben.

Lackhaftung im T-Bend-Test

Nachspüllösung	abgeplatzte Fläche (%) bei Krümmungsradius Tn			
	T1	T2	T3	T4
A (Erfindung)	100	50	10	< 5
B (Vergleich)	100	55	15	5
C (Vergleich)	100	80	30	5

Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühtest

Nachspüllösung	Unterwanderung (mm) nach 1008 h	
	am Ritz	an der Kante
A (Erfindung)	0—1	6—8
B (Vergleich)	< 1—1	8—9
C (Vergleich)	1—3	9—10

Ein Vergleich der Tabellenwerte zeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren in jedem Fall mindestens so gute bzw. bessere Werte lieferte, insbesondere wie das hinsichtlich des Korrosionsschutzes anerkannt hochwirksame Vergleichsverfahren mit einer Nachspüllösung auf Basis Cr(VI)/Cr(III).

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur passivierenden Nachspülung von Konversionsschichten auf Metalloberflächen, insbesondere aus Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl und/oder Aluminium als Vorbereitung für die Lackierung bzw. den Auftrag von Klebern unter Verwendung chromfreier, wässriger Lösungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung spült, die Ce(IV) und/oder Ce(III) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 1,0 g/l enthält und einen pH-Wert von 3 bis 6 aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung spült, deren Ce-Konzentration 0,05 bis 0,15 g/l beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung spült, die Ce(III) und Ce(IV) in einem Gewichtsverhältnis von 9 bis 2 : 1 enthält.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung spült, in die Ce(IV) und/

oder Ce(III) als Nitrat und/oder Sulfat eingebracht worden ist.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung spült, in die Ce(IV) und/oder Ce(III) mindestens teilweise über die Anionen Fluorid, Hexafluorozirkonat, Hexafluorotitanat, Hexafluorosilikat, Hexafluoroaluminat, Tetrafluoroborat bzw. als Salz von Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und/der Aminocarbonsäuren eingebracht worden ist. 5

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung spült, die zusätzlich Molybdat und/oder Wolframat enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung spült, deren pH-Wert unter Verwendung einfacher Mineralsäuren, wie Salpetersäure und/oder Flußsäure, bzw. unter Verwendung von Alkalihydroxiden, vorzugsweise Natriumhydroxid, eingestellt worden ist. 10

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die passivierende Nachspülung mit vollentsalztem Wasser spült. 15

9. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 auf die Vorbereitung von mit Konversionsschichten versehenen Metalloberflächen für die anschließende Elektrotauchlackierung, insbesondere die kathodische Elektrotauchlackierung.

10. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 auf die Nachspülung von Metalloberflächen, die als Konversionsschichten Phosphatschichten, mit chromfreien, sauren Verfahren auf Basis von Zr und/oder Ti, F und ggf.  $\text{PO}_4$  erzeugte Schichten oder komplexe Metalloxidschichten aufweisen. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65